

POLYAMIDE RESIN COMPOSITION AND FILM**Publication number:** JP8319417**Publication date:** 1996-12-03**Inventor:** KAWAI MICHIO; KAWA MANABU; KISHIMOTO SHINTARO**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP**Classification:**

- international: C08G69/02; C08G69/16; C08J5/18; C08K3/34;
C08K5/04; C08K5/17; C08K5/49; C08K9/02;
C08L77/00; C08K9/02; C08G69/00; C08J5/18;
C08K3/00; C08K5/00; C08K9/00; C08L77/00;
C08K9/00; (IPC1-7): C08L77/00; C08G69/16; C08J5/18;
C08K3/34; C08K5/04; C08K5/17; C08K5/49

- european:**Application number:** JP19950128327 19950526**Priority number(s):** JP19950128327 19950526**Report a data error here****Abstract of JP8319417**

PURPOSE: To obtain a film having good melt moldability and excellent gas barrier properties under wide humidity conditions including retorting conditions. **CONSTITUTION:** The polyamide resin composition comprises a polyamide resin comprising 100-60wt.% aromatic polyamide and 0-40wt.% aliphatic polyamide and a layered silicate having a cation exchange capacity of 30meq/100g or above. The layered silicate should be contained in an amount of 0.01-20wt.% in terms of an ash content, and at least 10% of the silicate should be dispersed at an interlayer distance of 50Å or above.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-319417

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/00	K K T		C 0 8 L 77/00	K K T
C 0 8 G 69/16	N R D		C 0 8 G 69/16	N R D
C 0 8 J 5/18	C F G		C 0 8 J 5/18	C F G
C 0 8 K 3/34			C 0 8 K 3/34	
5/04	K K V		5/04	K K V
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-128327

(22) 出願日 平成7年(1995)5月26日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 川井 道生

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 加和 学

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 岸本 伸太郎

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物、及びフィルム

(57) 【要約】

【目的】 レトルト処理条件を含む幅広い湿度条件でのガスバリアー性に優れ、溶融成形性の良いフィルムを提供する。

【構成】 芳香族ポリアミド100～60重量%、及び脂肪族ポリアミド0～40重量%よりなるポリアミド樹脂と、陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g以上である層状珪酸塩からなり、該層状珪酸塩が灰分量として0.01～2.0重量%含まれ、その10%以上が50オングストローム以上の層間距離で分散していることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芳香族ポリアミド 100～60 重量%、及び脂肪族ポリアミド 0～40 重量%よりなるポリアミド樹脂と、陽イオン交換容量が 30 ミリ当量/100 g 以上である層状珪酸塩からなり、該層状珪酸塩が灰分量として 0.01～20 重量%含まれ、その 10%以上が 50 オングストローム以上の層間距離で分散していることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【請求項 2】 層状珪酸塩が、有機オニウムイオンを層間に有することを特徴とする請求項 1 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 3】 有機オニウムイオンが、水酸基またはポリエチレングリコール基を有する、4 級アンモニウムイオンまたは 4 級ホスホニウムイオンである、請求項 2 記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 4】 有機オニウムイオンが、炭素数 12 以上のアルキル基を少なくとも 1 つ以上含有する 4 級アンモニウムイオンまたは 4 級ホスホニウムイオンである、請求項 2 記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 5】 芳香族ポリアミドが、そのジアミン成分はヘキサメチレンジアミン及び/又はメタキシリレンジアミン、そのジカルボン酸成分はテレフタル酸及び/又はイソフタル酸を、それぞれ主体とする請求項 1 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 6】 層状珪酸塩 10～50 重量%及びラクタム類 90～50 重量%よりなりラクタム類が該層状珪酸塩の層間に存在するラクタム複合体を、ジアミンとジカルボン酸の塩水に分散した後、加熱濃縮を含む操作によりポリアミドを生成せしめて得られる請求項 1 に記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 7】 有機オニウムイオンを層間に有する層状珪酸塩と、ポリアミド樹脂をドライブレンドした後、機械的剪断下溶解混合せしめて得られる請求項 2 記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 1 ないし 7 記載のポリアミド樹脂組成物を用いてなるフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、芳香族ポリアミド樹脂を主体とし層状珪酸塩が均一に微分散していることを特徴とするポリアミド樹脂組成物、及びフィルムに関する。本発明のポリアミド樹脂組成物及びフィルムは、従来にはない湿度条件によらない極めて優れたガスバリア性を有するものであり、食品包装等、幅広い分野で利用される。

【0002】

【従来の技術】ガスバリア性は、食品包装材料に求められる重要な性質の一つである。特に最近では、レトルト処理等の高度の保存性に対する要求が高まっており、特に高湿条件での高いガスバリア性が求められてい

る。食品包装における熱可塑性樹脂計のガスバリアー材として、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH) やポリアミド樹脂が広く用いられている。このうち EVOH は優れたガスバリアー性を持つものの、おおむね相対湿度 60% 以上の高湿条件では急激にそのガスバリアー性が低下し、溶解成形時にゲル状物が生成しやすくフィッシュアイの原因となる欠点を有している。

【0003】また、特開平 6-93133 号公報には、ポリビニルアルコール、EVOH、ヒドロキシエチルセルロース等の高水素結合性樹脂と均一に分散した層状珪酸塩からなるガスバリアー性樹脂組成物およびフィルムが開示されている。これは、相対湿度 60% 以下程度の条件下でのガスバリアー性は優れているものの、レトルト処理のような高湿条件でのガスバリアー性は、これら高水素結合性樹脂の欠点を反映して依然として不十分であった。

【0004】一方、ポリアミド樹脂は優れた溶解成形性を持ち、特に芳香族ポリアミド樹脂は高湿条件においてもガスバリアー性が比較的低下しない特徴を有するものの、EVOH に比べるとガスバリアー性は必ずしも満足できるものではない。こうした各種材料の欠点を改良するために、いくつかの技術が提案されている。特開平 2-105856、同 6-80873 各号公報には、ポリアミド樹脂と均一に分散した層状珪酸塩からなるフィルム用ポリアミド樹脂組成物が開示されている。これらは層状珪酸塩をまず脂肪族ポリアミド樹脂中に均一に分散させることにより得られるため、脂肪族ポリアミド樹脂を主体とする系のガスバリアー性を相対的に向上せしめるには優れた技術であるが、高湿条件でのガスバリアー性を改善する目的で芳香族ポリアミド樹脂をブレンドしようとしても、十分な効果を奏する層状珪酸塩の濃度を確保するには必然的に脂肪族ポリアミド樹脂を最低でも 40 重量%程度は含まざるを得ないといった制限があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】こうした熱可塑性のガスバリアー材の問題点に鑑み、レトルト処理条件を含む幅広い湿度条件での優れたガスバリアー性と、優れた溶解成形性を有する材料提供を本発明の目的とした。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題を解決すべく鋭意検討を行った結果、芳香族を主体とするポリアミド樹脂中に層状珪酸塩が均一に微分散されたポリアミド樹脂組成物及びフィルムが極めてガスバリアー性の高いことを見出し、本発明に到達したものである。即ち、本発明は、芳香族ポリアミド 100～60 重量%、及び脂肪族ポリアミド 0～40 重量%よりなるポリアミド樹脂と、陽イオン交換容量が 30 ミリ当量/100 g 以上である層状珪酸塩からなり、該層状珪酸塩が灰分量として 0.01～20 重量%含まれ、その 10%

以上が50オングストローム以上の層間距離で分散していることを特徴とするポリアミド樹脂組成物及びこれよりなるフィルムに関する。以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】本発明に用いられるポリアミド樹脂は、ポリアミド主鎖中に芳香族炭化水素構造を含む芳香族ポリアミドを必須成分とし、ポリアミド主鎖中に芳香族炭化水素構造を含まない脂肪族ポリアミドを任意成分とする、主鎖中にアミド結合(—NHCO—)を含み加熱溶解できる重合体である。これらはいずれも複数種混合して用いても構わない。

【0008】好適な芳香族ポリアミドとして、テレフタル酸及び／又はイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、テレフタル酸及び／又はイソフタル酸とアジピン酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、テレフタル酸及び／又はイソフタル酸とアジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、共重合成分として1,3-フェニレンジオキシジ酢酸を含む共重合ポリアミドなどが挙げられ、テレフタル酸及び／又はイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、テレフタル酸及び／又はイソフタル酸とアジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミドが、優れたガスバリアー性と原料の入手容易性の点で好適である。

【0009】好適な脂肪族ポリアミド樹脂として、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン46)、ポリカプロラクタム(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカノラクタム(ナイロン11)、ポリドデカノラクタム(ナイロン12)等が挙げられ、ナイロン6、ナイロン66はそれ自身が靱性と剛性のバランスに優れているため特に好適である。

【0010】かかるポリアミドの原料は、ジアミンとジカルボン酸、ラクタム類、又は重合可能なω-アミノ酸類、ジアミンとジカルボン酸からなる塩、及びこれら原料のオリゴマーである。こうしたポリアミド原料の具体例は、特開平6-88508号等に詳述されているとおりであるが、ジアミンとしてはテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、キシリレンジアミン類等が、ジカルボン酸としてはアジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、二重体化脂肪酸類、イミノジ酢酸、オキシジ酢酸、チオジ酢酸、1,4-フェニレンオキシジ酢酸、1,3-フェニレンジオキシジ酢酸、2,6-ナフタレンジオキシジ酢酸等の芳香環を含むジカルボン酸等が、ラクタム類としては

カプロラクタム、ウンデカノラクタム、ドデカノラクタム等が、重合可能なω-アミノ酸類としては6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が代表的なものとして挙げられる。これら各種のポリアミド樹脂又はポリアミド原料は数種組み合わせ用いても良い。なお、これらのポリアミド樹脂の分子量には特に制限はないが、通常数平均重合度が70～500の範囲で好ましく用いられ、靱性及び成形性の点から100～400の範囲であることがさらに好ましい。

【0011】本発明において、ガスバリアー性と高剛性の観点からは芳香族ポリアミドの含量は多いほど好ましい。但し、靱性や柔軟性を必要とする用途においては脂肪族ポリアミドを5%以上用いることが好ましく、ガスバリアー性とのバランスを考慮すると10～30重量%程度用いることが更に好ましい。

【0012】本発明に用いられる層状珪酸塩としては、粒径が10～1000オングストローム、単位構造がAl、Mg、Li等を含む八面体シート構造を2枚のシリケート四面体シート構造がはさんだ形の2:1型が好適でありその単位構造である1層(以下、単位層と称す)の厚みは通常9.5オングストローム程度、単位層間の距離は10～20オングストロームである。具体的には、モンモリロナイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、サボナイト、バイデライト、スチブンスイト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母、パーミキュライト、フッ素パーミキュライト、ハロイサイト等が挙げられ、天然のものでも合成されたものでも良い。

【0013】これらの層状珪酸塩の陽イオン交換容量(CEC)は、好適には50ミリ当量/100g以上、さらに好適には70ミリ当量/100g以上であるのが望ましい。陽イオン交換容量の上限については特に制限はないが、通常経済的に入手し得る最大のものは120ミリ当量/100g程度である。陽イオン交換容量は、メチレンブルーの吸着量測定により求めることで測定される。陽イオン交換容量が30ミリ当量/100g未満では、層の分散性を向上させる目的で行われる層間への有機オニウムイオンの挿入(インターカレーション)量が不十分となる場合がある。

【0014】よって、陽イオン交換容量や入手容易性から、これらの層状珪酸塩の中でも、モンモリロナイト、ヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母が好適に用いられ、特に入手容易性からはベントナイトを精製して得られるモンモリロナイトが、純度の点ではLi型フッ素テニオライト(下記式a)、Na型フッ素テニオライト(下記式b)、Na型四珪素フッ素雲母(下記式c)等の膨潤

性フッ素雲母が本発明には最適である。なお、式a、b、cは理想的な組成を示したものであり、厳密に一致している必要はない。

〔0015〕

〔化1〕

$\text{LiMg}_2\text{Li}(\text{Si}, \text{O}_3)\text{F}_2$ (a)

$\text{NaMg}_2\text{Li}(\text{Si}, \text{O}_3)\text{F}_2$ (b)

$\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}, \text{O}_3)\text{F}_2$ (c)

〔0016〕本発明のポリアミド樹脂組成物及びフィルムにおける層状珪酸塩の含有量は、灰分量として0.01～20重量%である。0.01重量%に満たないとガスバリアー性の改善効果はほとんど見られず、20重量%を超えると溶解張力が極端に低下し溶解成形性が悪化したり分散している単位層の平均層間距離が50オングストローム未満となりやすく好ましくない。好ましい層状珪酸塩の含量は、フィルムにおいては、ガスバリアー性と靱性の点から0.1～10重量%、更に好ましくは0.3～5重量%、最も好ましくは0.5～3重量%であり、本発明のポリアミド樹脂組成物を希釈用のマスターバッチとして使用する場合においては、経済効果と層の分散性の点から5～20重量%、更に好ましくは8～20重量%、最も好ましくは10～20重量%である。

〔0017〕本発明のポリアミド樹脂組成物およびフィルムにおいては、層状珪酸塩が均一に微分散している必要がある。ここで言う微分散とは、分散した単位層の10%以上が最近傍の層との重心間距離で50オングストローム以上の層間距離を有する状態である。ここで層間距離は、例えば透過型電子顕微鏡観察による画像を計算機処理することにより定量できる。50オングストローム以上の層間距離で分散している単位層の割合が大きい程ガスバリアー性の点で好ましく、通常10%以上、好ましくは20%以上、より好ましくは30%以上、最も好ましくは50%以上である。この割合が10%に満たないと、十分なガスバリアー性改良効果が得られない。

〔0018〕また本発明では、分散性をより向上させる目的で、前記層状珪酸塩の層間に、有機オニウムイオンを挿入（インターカレーション）した層状珪酸塩が、好適に用いられる。有機オニウムイオンの挿入は、層状珪酸塩の層間カチオンのイオン交換により行われ、具体的には例えば特公昭61-5492、特開昭60-42451の各号公報、及び特開平6-88508号に記載された含水溶媒中での層状珪酸塩と有機オニウムイオンとの接触で簡便に行われる。

〔0019〕層間化合物中の有機オニウムイオンの量は、原料の層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し0.8～2.0当量の範囲であれば特に制限はないが、通常の反応条件では0.9～1.3当量程度となる。この量が0.8当量よりも少ないと、層状珪酸塩の分散性が低下し、2.0当量より多いと該オニウムイオン由来の遊離化合物が顕著となり、溶解押出成形時の熱安定性低下、

ダイラインやメヤニの発生、発煙、臭気等の原因となる場合がある。これら有機オニウムイオンを層間に有する層状珪酸塩のポリアミド樹脂組成物における含有量は、灰分量として0.01～20重量%に相当する量であり、具体的には添加量として0.01～40重量%程度である。

〔0020〕本発明で用いられる有機オニウムイオンとは、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン、複素芳香環由来のオニウムイオン等に代表される構造を持つものである。これらのうち入手容易性、安定性の観点からは、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、複素芳香環由来のオニウムイオンが好適である。

〔0021〕アンモニウムイオンとしては、ドデシルアンモニウム、ヘキサデシルアンモニウム、オクタデシルアンモニウム等のアルキルアンモニウム、〔PEG〕アンモニウム（以下〔PEG〕はポリエチレングリコール鎖を表す）等の親水性基を有するアンモニウム、エタノールアミン、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール等の水酸基を有する1級アミンのアンモニウム、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、チロシン、トレオニン、セリン、プロリン、トリプトファン、メチオニン、シスチン、システイン、アスパラギン、アスパラギン酸、グルタミン、グルタミン酸、リジン、アルギニン、ヒスチジン等のα-アミノ酸のアンモニウム、6-アミノカプロン酸、8-アミノオクタン酸、10-アミノデカン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のω-アミノ酸のアンモニウム等の1級アンモニウム類、メチルドデシルアンモニウム、ブチルドデシルアンモニウム、メチルオクタデシルアンモニウム等のジアルキルアンモニウム、メチル〔PEG〕アンモニウム、ドデシル〔PEG〕アンモニウム、ヘキサデシル〔PEG〕アンモニウム等親水性基を有する2級アンモニウム、ジエタノールアミン等の水酸基を有する2級アミンのアンモニウム等の2級アンモニウム類、ジメチルオクチルアンモニウム、ジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルヘキサデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウム等のトリアルキルアンモニウム、ジメチルフェニルアンモニウム、ジフェニルドデシルアンモニウム、ジフェニルオクタデシルアンモニウム等のフェニル基を有する3級アンモニウム、ジメチル〔PEG〕アンモニウム、メチルドデシル〔PEG〕アンモニウム、メチルオクタデシル〔PEG〕アンモニウム、メチルビス〔PEG〕アンモニウム、ドデシルビス〔PEG〕アンモニウム、ヘキサデシルビス〔PEG〕アンモニウム等の親水性基を有する3級アンモニウム、トリエタノールアミン等の水酸基を有する3級アミンのアンモニウム等の3級アンモニウム類、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラオクチルアンモニウム等の同一のア

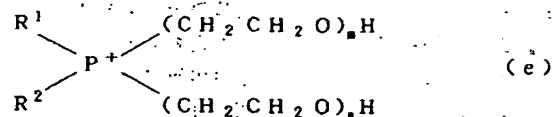
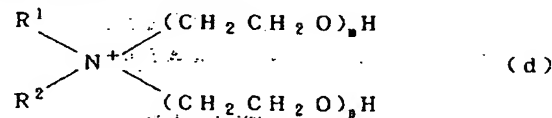
ルキル基を有する4級アンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルデシルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルテトラデシルアンモニウム、トリメチルヘキサデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、トリメチルエイコサニルアンモニウム、トリメチルオクタデセニルアンモニウム、トリメチルオクタデカジエニルアンモニウム等のトリメチルアルキルアンモニウム、トリエチルドデシルアンモニウム、トリエチルテトラデシルアンモニウム、トリエチルヘキサデシルアンモニウム、トリエチルオクタデシルアンモニウム等のトリエチルアルキルアンモニウム、トリブチルドデシルアンモニウム、トリブチルテトラデシルアンモニウム、トリブチルヘキサデシルアンモニウム、トリブチルオクタデシルアンモニウム等のトリブチルアルキルアンモニウム、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジデシルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジテトラデシルアンモニウム、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデセニルアンモニウム、ジメチルジオクタデカジエニルアンモニウム等のジメチルジアルキルアンモニウム、ジエチルジドデシルアンモニウム、ジエチルジテトラデシルアンモニウム、ジエチルジヘキサデシルアンモニウム、ジエチルジオクタデシルアンモニウム等のジエチルジアルキルアンモニウム、ジブチルジドデシルアンモニウム、ジブチルジテトラデシルアンモニウム、ジブチルジヘキサデシルアンモニウム、ジブチルジオクタデシルアンモニウム等のジブチルジアルキルアンモニウム、メチルベンジルジヘキサデシルアンモニウム等のメチルベンジルジアルキルアンモニウム、ジベンジルジヘキサデシルアンモニウム等のジベンジルジアルキルアンモニウム、トリオクチルメチルアンモニウム、トリドデシルメチルアンモニウム、トリテトラデシルメチルアンモニウム等のトリアルキルメチルアンモニウム、トリオクチルエチルアンモニウム、トリドデシルエチルアンモニウム*

*等のトリアルキルエチルアンモニウム、トリオクチルブチルアンモニウム、トリドデシルブチルアンモニウム等のトリアルキルブチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム等の芳香環を有する4級アンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウム等の芳香族アミン由来の4級アンモニウム、下記式(d)で示される[PEG]含有4級アンモニウム、具体的にはジメチルビス[PEG]アンモニウム、ジエチルビス[PEG]アンモニウム、ジブチルビス[PEG]アンモニウム、メチルエチルビス[PEG]アンモニウム、メチルドデシルビス[PEG]アンモニウム、メチルオクタデシルビス[PEG]アンモニウム等のジアルキルビス[PEG]アンモニウム等のイオンが挙げられる。

[0022]ホスホニウムイオンとしては、テトラブチルホスホニウム、テトラオクチルホスホニウム、トリメチルデシルホスホニウム、トリメチルドデシルホスホニウム、トリメチルヘキサデシルホスホニウム、トリメチルオクタデシルホスホニウム、トリブチルドデシルホスホニウム、トリブチルヘキサデシルホスホニウム、トリブチルオクタデシルホスホニウム等のアルキル4級ホスホニウム、下記式(e)で表される[PEG]含有4級ホスホニウム、具体的にはジメチルビス[PEG]ホスホニウム、ジエチルビス[PEG]ホスホニウム、ジブチルビス[PEG]ホスホニウム、メチルエチルビス[PEG]ホスホニウム、メチルドデシルビス[PEG]ホスホニウム、メチルオクタデシルビス[PEG]ホスホニウム等のジアルキルビス[PEG]ホスホニウム等のイオンが、複素芳香環由来のオニウムイオンとしては、ビリジニウム、メチルビリジニウム、ジメチルビリジニウム、ニコチニウム、ニコチンアミドのオニウム、キノリニウム、イソキノリニウム等のイオンが挙げられる。

[0023]

[化2]



[0024] (式(d)及び式(e)中、 R^1 、 R^2 は独立に炭素数20以下のアルキル基を表し、 m 、 $n > 1$ なる整数であり、 $2 < m + n < 60$ 、好ましくは $10 \leq m + n < 30$ である。)

これらの有機オニウムイオンのうち好適なものは、本発

明のポリアミド樹脂組成物またはフィルムの製造方法により異なる。

[0025] 本発明の組成物あるいはフィルムの製造方法に制限はないが、好ましいものとして以下の四つの方法を挙げる。即ち、(1)まず、ラクタム類が層状珪酸

塩の層間に存在するラクタム複合体を、ジアミンとジカルボン酸の塩水（ナイロン塩水）に分散し、加熱濃縮を含む操作により該ジアミンとジカルボン酸を主体とするポリアミドを生成せしめてポリアミド樹脂組成物を製造する方法。（２）層状珪酸塩を含むポリアミド樹脂溶液をキャストする方法。（３）層状珪酸塩を含むポリアミド樹脂溶液より溶媒を除去し、次いで溶融押出成形する方法。（４）層状珪酸塩とポリアミド樹脂をドライブレンドし、次いで機械的剪断下溶融混合する方法が挙げられる。以下、これらの製造方法について説明する。

【００２６】まず、第一の製造法について説明する。第一の製造法において、層状珪酸塩は前記したものを使用でき、この層間に、有機オニウムイオンが挿入されたものが好適に用いられる。有機オニウムイオンの挿入を行わないと、ラクタム類の浸入が阻害されるため、好ましくない。ラクタム類が層間に浸入したラクタム複合体は有機オニウムイオンを層間に有する層状珪酸塩１０～５０重量％及びラクタム類９０～５０重量％を接触せしめることにより得られる。ここでラクタム類とは開環重合性を有する環状アミドを意味し、具体的にはカプロラクタムに代表される前記した脂肪族ポリアミド樹脂原料が挙げられる。

【００２７】ラクタム類の量が９０重量％を超えると、本発明の芳香族ポリアミドを主体とする樹脂組成物を得る点で不利となり、５０重量％未満であると層状珪酸塩の分散効果が不十分となる。ラクタム複合体中のラクタム類の含量は、好ましくは８０～５０重量％、更に好ましくは８０～６０重量％、最も好ましくは７５～６５重量％である。

【００２８】層状珪酸塩とラクタム類の接触はラクタムの溶融状態で攪拌混合して行うが、特にラクタム類の含量が低い場合には、必要に応じて極性溶媒、例えば水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類等を加えて希釈しても構わない。この接触工程は、ラクタム類の開環重合反応が起こりにくい条件、即ち１８０℃以下程度の温度で行うのが望ましい。なお、ラクタム複合体の中に開環重合開始剤として６-アミノカブロン酸、１２-アミノドデカン酸等のω-アミノ酸を含めても構わない。該接触温度が１８０℃を超えるとラクタム類の開環重合反応が過度に進行する場合があり、かかる場合には層の分散性が極端に悪くなる。これは、高粘度のラクタム類重合体が層間を満たすため、次の工程であるポリアミドの重合反応における層の分散性を阻害することによるものと推定される。従って該接触工程での層間でのラクタム類の数平均重合度は５０以下、好ましくは３０以下、最も好ましくは２０以下に抑えるのが望ましく、好ましい該接触工程温度は１６０℃以下、更に好ましくは１５０℃以下である。ラクタム類の層間での数平均重合度は、例えばラクタム複合体を蟻酸でソックスレー抽出して得られる脂肪族ポリアミ

ド成分の重合度を、公知の方法、例えば濃硫酸溶液による溶液粘度測定やゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）測定することにより求めることができる。

【００２９】ラクタム類を浸入させないでジアミンとジカルボン酸の塩水に分散した状態でのポリアミドの重合反応を行うと、該層状珪酸塩の分散性が悪いことから、かかるラクタム類の効果は、該ポリアミド重合過程での開環重合を伴う層の分散促進に存するものと推定される。

【００３０】次いで、該ラクタム複合体をジアミンとジカルボン酸の塩水に分散した後、加熱濃縮を含む操作により該ジアミンとジカルボン酸を主体とするポリアミドを生成せしめる。ラクタム複合体の分散は、攪拌装置を備えたオートクレーブ中で行うのが好適である。加熱濃縮は塩水の水を留去するのが目的であるが、ジアミン類は比較的沸点が低く共に留去される場合があるので、必要に応じ加圧濃縮する。ラクタム複合体製造時に極性溶媒を使用した場合には、この工程で該溶媒を留去しても良く、予め除いておいても良い。ここで用いるジアミンとジカルボン酸は、通常は芳香族ポリアミドの原料を用いるが、脂肪族ポリアミド原料を混在させても構わない。得られたポリアミド樹脂組成物、又は該ポリアミド樹脂組成物と他のポリアミド樹脂との混合物を溶融押出成形することにより本発明のフィルムを得る。なお、ここで混合されるポリアミド樹脂としては、特に限定されるものではなく、本発明の樹脂組成物の組成を逸脱しない範囲において必要に応じ、任意に選択される。

【００３１】次に第二の製造法について説明する。第二の製造法においては、まず、層状珪酸塩を含むポリアミド樹脂溶液を調製する。層状珪酸塩としては、有機オニウムイオンを層間に有する層状珪酸塩が好ましく使用される。ポリアミド樹脂溶液に用いられる溶媒としては、通常、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール等のフェノール類等が用いられる。これらのうち、溶解能力、蒸発容易性、及び人体への低刺激性の点でDMFやDMAc等の非プロトン性極性溶媒が好ましく用いられる。また、ポリアミド樹脂のアミド結合の水素原子の一部又は全部がアルキル基で置換されている場合には、メタノール、エタノール、１-プロパノール、２-プロパノール、１-ブタノール、２-ブタノール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類も使用可能な場合がある。

【００３２】ポリアミド樹脂溶液の濃度は、溶液キャストできる限りにおいて制限はないが、ポリアミド樹脂の重合度や溶解度にもよるが、通常１～５０重量％、取扱い易い溶液粘度とするために好ましくは１～４０重量％、キャスト性を考慮すると更に好ましくは５～３０重

量%、最も好ましくは5〜20重量%程度とする。また、該溶液の作製時、溶解度向上や溶液粘度低下等の目的で溶媒の沸点以下に加熱しても構わない。

〔0033〕層状珪酸塩を該溶液に分散させる場合、該層状珪酸塩を予め同じ溶媒に分散させておくことより容易に良好な分散が達成される場合がある。該層状珪酸塩を含むポリアミド樹脂溶液の粘度は、E型回転粘度計にて20℃で100(1/秒)の剪断速度で測定した値が通常50〜1000ポイズ、製膜性から好ましくは100〜800ポイズ、より好ましくは150〜650ポイズ、最も好ましくは200〜500ポイズとなるようにする。

〔0034〕次いで、有機オニウムイオンを層間に有する層状珪酸塩を含むポリアミド樹脂溶液をフィルム状に流延し、キャストされた溶液より溶媒を除去して本発明のフィルムを得るが、通常溶媒の沸点以下の温度で比較的ゆっくりと蒸発せしめる。溶媒の沸点を過度に超えた温度での溶媒除去は、フィルムに気泡を生じさせる場合がある。

〔0035〕第二の製造法におけるキャスト法には、特に制限はないが、通常、該溶液をTダイよりフィルム状に押し出す方法、あるいはバーコーターによりフィルム状に製膜する方法等が適当である。これらのうち、大量のフィルムを連続的に得る場合にはギヤポンプ等の押し出し装置にTダイを取り付けたTダイ法が適している。

〔0036〕次に第三の製造法について説明する。第三の製造法においては、まず第二の製造法と同様に有機オニウムイオンを層間に有する層状珪酸塩をポリアミド樹脂溶液に分散させ、次いで溶媒を除去し、固体組成物を得る。得られた組成物を溶融押出成形によりフィルムとする。固体組成物を得るのに溶媒の沸点以上の高温で効率良く溶媒除去を行っても構わない。また、溶融押出成形時に真空ベントにより残留溶媒を除去することも可能である。

〔0037〕第1から第3の製造法においては、水あるいは極性有機溶媒中における層状珪酸塩の分散性を向上させ、層間に溶媒分子あるいはポリアミド鎖を受け入れさせることが必要であるので、有機オニウムイオンを使用する場合、極性あるいは親水性の高いもの、あるいは比較的長いアルキル鎖を有するものが特に有効である。具体的には、極性あるいは親水性の高い有機オニウムイオンとしては、〔PEG〕アンモニウム、及びエタノールアミン、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール等の水酸基を有する1級アミンのアンモニウム、及び6-アミノカブロン酸、8-アミノオクタン酸、10-アミノデカン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、チロシン、トレオニン、セリジ、プロリン、トリプトファン、メチオニン、シスチン、システイン、アスパラギン、アスパラギ

ン酸、グルタミン、グルタミン酸、リジン、アルギニン、ヒスチジン等のアミノ酸のアンモニウム等の1級アンモニウム類；メチル〔PEG〕アンモニウム、ドデシル〔PEG〕アンモニウム、ヘキサデシル〔PEG〕アンモニウム、ジエタノールアミンのアンモニウム等の2級アンモニウム類；ジメチル〔PEG〕アンモニウム、メチルドデシル〔PEG〕アンモニウム、メチルオクタデシル〔PEG〕アンモニウム、メチルビス〔PEG〕アンモニウム、ドデシルビス〔PEG〕アンモニウム、ヘキサデシルビス〔PEG〕アンモニウム、トリエタノールアミンのアンモニウム等の3級アンモニウム類；式(d)で表される〔PEG〕基を含有する4級アンモニウム；または式(e)で表される4級ホスホニウム；ピリジニウム；メチルピリジニウム、ジメチルピリジニウム、ニコチニウム、ニコチンアミドのオニウム等の複素芳香環由来のオニウム類等が挙げられる。また、比較的長いアルキル鎖を有する有機オニウムイオンとしては炭素数12以上のアルキル鎖を1分子中に1〜4個有するアンモニウム類、またはホスホニウム類等が、挙げられる。

〔0038〕最後に第四の製造法について説明する。第四の製造法においては、まず有機オニウムイオンを層間に有する層状珪酸塩とポリアミド樹脂をドライブレンドし、次いで機械的剪断下溶融混合し、こうして得た固体組成物を溶融押出成形によりフィルムとする。用いられる有機オニウムイオンは、層状珪酸塩の分散性の点において、好適には、炭素数6以上の炭化水素鎖末端に極性あるいは親水性基を有するもの、またはn=6以上のPEG鎖〔CH₂, CH₂, O〕_nを分子中に一個以上有するものが特に有効である。

〔0039〕具体的には、アンモニウムイオンとしては、6-アミノカブロン酸、8-アミノオクタン酸、10-アミノデカン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のω-アミノカルボン酸のアンモニウム等の1級アンモニウム類、ドデシル〔PEG〕アンモニウム、ヘキサデシル〔PEG〕アンモニウム等親水性基を有する2級アンモニウム、ジメチルドデシル〔PEG〕アンモニウム、メチルオクタデシル〔PEG〕アンモニウム、メチルビス〔PEG〕アンモニウム、ドデシルビス〔PEG〕アンモニウム、ヘキサデシルビス〔PEG〕アンモニウム等の親水性基を有する3級アンモニウム類、前出の式(d)で示される〔PEG〕含有4級アンモニウム、具体的にはジメチルビス〔PEG〕アンモニウム、ジエチルビス〔PEG〕アンモニウム、ジブチルビス〔PEG〕アンモニウム、メチルエチルビス〔PEG〕アンモニウム、メチルドデシルビス〔PEG〕アンモニウム、メチルオクタデシルビス〔PEG〕アンモニウム等のジアルキルビス〔PEG〕アンモニウム等のイオンが挙げられる。

〔0040〕ホスホニウムイオンとしては、前出の式

(e)で表される〔PEG〕含有4級ホスホニウム、具体的にはジメチルビス〔PEG〕ホスホニウム、ジェチルビス〔PEG〕ホスホニウム、ジブチルビス〔PEG〕ホスホニウム、メチルエチルビス〔PEG〕ホスホニウム、メチルドデシルビス〔PEG〕ホスホニウム、メチルオクタデシルビス〔PEG〕ホスホニウム等のジアルキルビス〔PEG〕ホスホニウム等のイオンが挙げられる。

〔0041〕さらに好適には、炭素数9以上の炭化水素鎖末端に極性あるいは親水性基を有するもの、または炭素数6以上のPEG鎖を二個以上有するものが特に有効である。具体的には、アンモニウムイオンとしては、10-アミノデカン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等の ω -アミノ酸のアンモニウム等の1級アンモニウム類、メチルビス〔PEG〕アンモニウム、ドデシルビス〔PEG〕アンモニウム、ヘキサデシルビス〔PEG〕アンモニウム等の親水性基を有する3級アンモニウム類、前出の式(d)で示される〔PEG〕含有4級アンモニウム、具体的にはジメチルビス〔PEG〕アンモニウム、ジェチルビス〔PEG〕アンモニウム、ジブチルビス〔PEG〕アンモニウム、メチルエチルビス〔PEG〕アンモニウム、メチルドデシルビス〔PEG〕アンモニウム、メチルオクタデシルビス〔PEG〕アンモニウム等のジアルキルビス〔PEG〕アンモニウム等のイオンが挙げられる。

〔0042〕ホスホニウムイオンとしては、前出の式(e)で表される〔PEG〕含有4級ホスホニウム、具体的にはジメチルビス〔PEG〕ホスホニウム、ジェチルビス〔PEG〕ホスホニウム、ジブチルビス〔PEG〕ホスホニウム、メチルエチルビス〔PEG〕ホスホニウム、メチルドデシルビス〔PEG〕ホスホニウム、メチルオクタデシルビス〔PEG〕ホスホニウム等のジアルキルビス〔PEG〕ホスホニウム等のイオンが挙げられる。

〔0043〕第一から第四の製造法で用いられる、有機オニウムイオンは、単独でも複数種類の混合物としても使用できる。フィルム製造における溶融押出成形法には、樹脂の溶融部と溶融樹脂をフィルム状に押し出すダイス部を有する限りにおいて特に制限はないが、通常下記の諸法が用いられる。

(1) 押出成形機を用い押出シートを得る方法並びに該シートを縦方向及び／又は横方向に延伸してフィルムとする方法、及び／又は深絞り成形機を使用し成形する方法、(2) 射出成形機を用いて有底筒状一次成形品(バリソン)を成形し、該バリソンを二軸延伸ブロー成形する方法、及び(3) ブロー成形機を用いてブロー成形する方法、等が挙げられる。なお、本発明のフィルムの厚みは1 μ m以上とするのが好ましい。

〔0044〕該フィルムの酸素透過速度は、23℃、95%相対湿度において、25 μ m厚当たりで40(単

位: cc/day/m²/atm)以下であることが望ましく、更には30以下、特に20以下が好適である。本発明のフィルムは、フィルム状あるいはシート状物、更にはこれから構成される容器、ボトル等の任意の成形体用途に適用できる。例えば食品包装用フィルム、特にレトルト処理食品包装用フィルム等に用いられる。また、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、無水マレイン酸等による酸変性エチレチン- α -オレフィン共重合体、アイオノマー樹脂等の他の熱可塑性樹脂と積層して使用することも可能であり、例えばガソリンや燃料ガス等の燃料用のタンクやホース等のガスバリアー層、金属缶の内装、医療用輸液バッグ等に用いられる。

〔0045〕本発明のフィルムを積層して使用する場合には、いずれかの層又はすべての層が一軸または二軸に配向されていても良く、その配向方向は同方向または異方向であっても良い。積層物の成形方法としては、複数台の押出機を用いて共押し出してフィルムあるいはシートとする方法、更にはかようにして押し出されたフィルムあるいはシートを縦方向及び／又は横方向に延伸する方法及び／又は深絞り成形機を用いて成形する方法、二台の射出成形機を用いて二種の樹脂を別々に可塑性し金型の同一キャビティ内にはば同時に二種の樹脂を射出し、二種二層または二種三層の多層構造を持つ有底円筒形状一次成形品(バリソン)を成形し、該バリソンをブロー成形して多層容器(積層ボトル)とする方法、二台の押出機を用いて二種二層または二種三層のパイプ状一次成形品を成形した後、一端を溶着して容器底部とし、次いで他端を押出変形させて口部とし、次いでブロー成形して多層容器とする方法、予めそれぞれのフィルムあるいはシートを製造しておき両者を熱圧着する方法等が挙げられるがこれらの方法に限られるものではない。

〔0046〕本発明の目的を損なわない限りにおいて、必要に応じフェームドシリカ、タルク、カオリナイト、ガラスビーズ、ガラスフレーク、クレイ、炭素カルシウム、硫酸カルシウム、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の無機充填材、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α -オレフィン共重合体、ポリアミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、ポリエステルエーテルアミド、ポリエーテルエラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー又はその酸変性品、アクリルゴム、コアシェル型アクリルゴム、アイオノマー樹脂、ポリフッ素エーテル、芳香族ポリカーボネート、芳香族ポリエステル、エポキシ樹脂等の熱可塑性樹脂、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛等の滑剤、その他ポリアミド樹脂に使用される熱安定剤、紫外線吸収剤、顔料、カーボンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、酸化防止剤、可塑剤、帯電防止剤等の添加剤を混合しても良い。

〔0047〕

〔実施例〕次に実施例を挙げて本発明のポリアミド樹脂

組成物を更に具体的に説明するが、本特許はこれらの実施例により何ら限定されない。

[0048]

*【使用した層状珪酸塩】
[0049]

*【表1】

<第1表> 使用した層状珪酸塩

名 称	鉱 物 名	由来	CEC ¹⁾	メ ー カ ー
クニピアF	モンモリロナイト	天然	120	クニミネ工業(株)
ME100	膨潤性フッ素雲母	合成	80	コープケミカル(株)
ダイモナイト	同上	合成	14	トビー工業(株)

1) メチレンブルー吸着法により測定した陽イオン交換容量(ミリ当量/100g)

[0050]

【層状珪酸塩の層間への、有機オニウムイオンの挿入】
層状珪酸塩100gを精秤し、室温の脱塩水25Lに攪拌分散し、ここに層状珪酸塩のCECの1.2倍当量の有機オニウム塩酸塩を添加して6時間攪拌した。生成した沈降性の固体をブフナー漏斗を用いて濾別し、次いで30Lの脱塩水中で攪拌洗浄後、再び濾別した。この洗浄と濾別の操作を少なくとも3回行い、洗液の硝酸銀試験で塩化物イオンが検出されなくなるのを確認し、実施例と比較例には、有機オニウムイオン変性珪酸塩を含水状態のまま使用した。尚、得られた有機オニウムイオン変性珪酸塩を熱風乾燥(120℃で12時間)し、水分を蒸発させたところ80.0wt%が水分であることがわかった。

[0051]

【評価項目と測定方法】

ラクタム類の重合度：ラクタム複合体中のラクタム類の数平均重合度は、ギ酸を使用しソックスレー抽出した後、GPC(移動相：m-クレゾール/クロロホルム=3/7)により測定した。

無機灰分量：フィルム約1.0gを精秤し、650℃の電気炉内で完全に有機物を焼失せしめた残渣の重量分率(単位：wt%)を採用した。

層の分散状態観察：試料をダイヤモンドナイフを用いて約0.1μm厚の超薄切片とした後、カーボン蒸着によりTEM観察用メッシュ上に固定し、TEM(日立H-7000透過型電子顕微鏡、加速電圧75kVで使用)により層状珪酸塩の分散状態の観察を行った。得られたTEM観察写真をイメージスキャナーYHP JetScan Jet-1cを使用しコンピュータに取り込んだ後、層状珪酸塩重心間の平均距離を算出した。層間距離の算出は、マッキントッシュIIx上で、パブリックドメインソフトのNIH Imageを用いて行った。(U. S. National Institute of HealthのWayne Rasband作。Internetでzippy.nimh.nih.govにanonymousftpで入るか、NTIS(5285

Port Royal Rd., Springfield, VA22161, part number PB93-504868)からフロッピーディスクで入手できる。)最近傍の層との層間距離が50Å以上のものの割合を計算した。

酸素透過度：ASTM D-3985に従い、米国モダンコントロール社製酸素透過試験機OX-TRAN10/50Hにより23℃、相対湿度95%の条件で測定した。測定試料には、スクリュー直径40mmの単軸Tダイ押出機を使用し、シリンダー温度250℃、巻き取りロール温度を120℃とした成形フィルム(25μm厚)を使用し、25μm厚、1m²、24時間当たりの酸素透過量として表した。

表面外観観察：目視評価により、フィルム表面の平滑性を比較した。

[0052]

【実施例1】オートクレーブに含水12-アミノドデカン酸変性クニピアF 500g、ε-カプロラクタム135g、6-アミノカプロン酸15.0g、脱塩水500gを入れ、100℃で60分攪拌した。窒素ガスで置換した後、更に150℃で60分加熱し、生成する水を除去しながら白色ワックス状生成物を得た。GPC測定から、このラクタム複合体中のナイロン6の重合度は約49であった。このオートクレーブを55℃に降温した後、イソフタル酸2440g、テレフタル酸975g、ヘキサメチレンジアミン(約80wt%濃度水溶液)2980g、脱塩水5220gからなるナイロン塩水を加え60分攪拌した。その後150℃まで加熱して内圧2.5kg/cm²Gで生成する水を除去し、ナイロン塩水を約90wt%濃度まで濃縮した。更に280℃まで加熱し内圧13kg/cm²Gで160分保った後、30分かけて内圧を0kg/cm²に放圧した。約90分後、抜き出し口からストランドとして取り出した重合生成物を水冷下カッティングし透明なベレット2019gを得た。該ベレット1500gとノバミッド1020J(三菱化学(株)製ナイロン6、数平均重合度は約240、ノバミッドは登録商標)ベレット315gをドラ

イブレンド（芳香族ナイロン／脂肪族ナイロン各成分の重量混合比＝80／20）した後、Tダイ成形フィルム（25μm厚）を作製した。

【0053】

【実施例2】実施例1でイソフタル酸2040g、テレフタル酸815g、ヘキサメチレンジアミン（約80wt%濃度水溶液）2490g、脱塩水4350gのナイロン塩水を用いた他は同様に重合し、ポリマー収量1865gを得た。該ベレット1500gと実施例1で使用したナイロン6ベレット713gをドライブレンド（芳香族／脂肪族ナイロン各成分の重量混合比＝65／35）した以外は実施例1と同様にしてフィルムを得た。ラクタム複合体中のナイロン6の重合度は約42であった。

【0054】

【実施例3】実施例1でイソフタル酸3040g、テレフタル酸1213g、ヘキサメチレンジアミン（約80wt%濃度水溶液）3710g、脱塩水6509gのナイロン塩水とした以外は実施例1と同様にした。ラクタム複合体中のナイロン6の重合度は約39であった。ベレットの収量は2726gであった。該ベレット（芳香族／脂肪族＝94.6／5.6）をそのままTダイ成形フィルム（25μm厚）とした。

【0055】

【実施例4】実施例1において含水12-アミノドデカン変性クニピアF 750g、ε-カプロラクタム135g、6-アミノカブロン酸15.0g、脱塩水750gとして、ラクタム複合体を得、イソフタル酸1314g、テレフタル酸525g、ヘキサメチレンジアミン（80wt%濃度水溶液）1605g、脱塩水2811gのナイロン塩水を用いた以外は実施例1と同様にしてベレットを得た。ラクタム複合体中のナイロン6の重合度は約42であった。ベレット収量は1378gであった。該ベレット（芳香族／脂肪族＝94.7／5.3）をそのままTダイ成形フィルム（25μm厚）とした。

【0056】

【実施例5】実施例1において含水12-アミノドデカン酸変性クニピアF 3000g、ε-カプロラクタム530g、6-アミノカブロン酸59.0g、脱塩水3000gとして、ラクタム複合体を得、イソフタル酸1241g、テレフタル酸497g、ヘキサメチレンジアミン（80wt%濃度水溶液）1520g、脱塩水2662gのナイロン塩水を用いた他は実施例1と同様にしてベレットを得た。ラクタム複合体中のナイロン6の重合度は約45であった。ベレットの収量は1588gであった。該ベレットをそのままTダイ成形（25μm厚）フィルムとした。

【0057】

【実施例6】実施例1と同様にしてラクタム複合体を調製した。オートクレーブに、イソフタル酸1600g、

アジピン酸1407g、メタキシリレンジアミン2624g、脱塩水5596gを加え80℃で60分攪拌した。その後、150℃まで加熱して内圧2.5kg/cm²で生成する水を除去し、ナイロン塩水を90wt%濃度まで濃縮した。更に250℃まで加熱し内圧13kg/cm²で30分保った後、30分かけて内圧0kg/cm²に放圧した。約90分後、抜き出し口からストランドとして取り出した重合物を水冷下カッティングし透明なベレット2149gを得た。該ベレット2000gと実施例1で使用したナイロン6ベレット417gをドライブレンド（芳香族ナイロン／脂肪族ナイロン各成分の重量混合比が80／20）した後、Tダイ成形フィルム（25μm厚）を作製した。

【0058】

【実施例7】実施例6においてイソフタル酸1360g、アジピン酸1196g、メタキシリレンジアミン2230g、脱塩水5582gとした他は同様に行った。ポリマー収量は1841gであった。該ベレット1500gと実施例1で使用したナイロン6ベレット710gをドライブレンド（芳香族ナイロン／脂肪族ナイロン各成分の重量混合比が65／35）した後、Tダイ成形フィルム（25μm厚）を作製した。

【0059】

【実施例8】オートクレーブに、イソフタル酸2134g、アジピン酸1876g、メタキシリレンジアミン3498g、脱塩水7460gを加え80℃で60分攪拌した。その後、150℃まで加熱して内圧2.5kg/cm²で生成する水を除去し、ナイロン塩水を90wt%濃度まで濃縮した。更に250℃まで加熱し内圧13kg/cm²で30分保った後、30分かけて内圧0kg/cm²に放圧した。約90分後、抜き出し口からストランドとして取り出した重合物を水冷下カッティングし透明なベレット2725gを得た。セバラブルフラスコにDMF（ジメチルホルムアミド）3600gと上記操作で得られた芳香族ナイロン400gを入れ80℃で攪拌し溶解させた後、含水12-アミノドデカン酸変性ME-100 400gを加え、更に6時間攪拌した。次いでDMFを減圧除去し、110℃で減圧乾燥した後、ベレット大に粉砕した。該粉砕物よりTダイ成形フィルム（25μm厚）を作製した。

【0060】

【実施例9】実施例8で使用した芳香族ポリアミド400gをDMF3600gに80℃にて溶解し、ここにラビオン・アクゾ（株）製メチルステアリルビス〔PEG〕アンモニウムクロリドであるエソカード18／25（エソカードは登録商標、〔PEG〕はポリエチレングリコール鎖を表す）を原料とし該〔PEG〕含有アンモニウムを層間に挿入したクニピアF9.00gを加え、DMF還流条件で10時間攪拌を継続した。得られた溶液をガラス板上に塗布し、100℃の熱風オーブン中で

ゆっくりとDMFを除去して得られたフィルムを更に100℃の真空乾燥機中で34時間乾燥してDMFを除去し、フィルム(25μm厚)を作製した。

【0061】

【実施例10】芳香族ナイロンノバミッドX21(三菱化学(株)製芳香族ナイロン:イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサメチレンジアミンから成る。ノバミッドは登録商標)2000gと12-アミノドデカン酸変性ME100 272gをドライブレンドした後、東芝機械(株)製の二軸押出機TEM35Bにより、バレル温度設定260℃、スクリュウ回転数150rpmの条件で溶解混練した。ノズルからストランドとして取り出した混合物を水冷下カッティングし、透明なベレットを得た。該ベレットよりTダイ成形フィルム(25μm厚)を作製した。

【0062】

【実施例11】実施例10において、変性ME100としてメチルステアリルビス[PEG]アンモニウムクロリド変性ME100 284gを使用した以外は実施例10と同様にフィルムを作製した。

【0063】

【比較例1】オートクレープに、イソフタル酸1580g、テレフタル酸631g、ヘキサメチレンジアミン(約80wt%濃度水溶液)1930g、脱塩水3380gからなるナイロン塩水を加え55℃で60分攪拌した。その後、150℃まで加熱して内圧2.5kg/cm²で生成する水を除去し、ナイロン塩水を90wt%濃度にまで濃縮した。更に280℃まで加熱し内圧13kg/cm²で160分保った後、30分かけて内圧0kg/cm²に放圧した。約90分後、抜き出し口からストランドとして取り出した重合生成物を水冷下カッティングし透明なベレット1731gを得た。得られた芳香族ナイロン1600gと実施例1で使用したナイロン6ベレット400gをドライブレンドした(芳香族/脂肪族=80/20)後、Tダイ成形フィルム(25μm厚)を作製した。

【0064】

【比較例2】オートクレープに、イソフタル酸2054g、テレフタル酸820g、ヘキサメチレンジアミン(80wt%濃度水溶液)2509g、脱塩水4400gから成るナイロン塩水と、含水12-アミノドデカン酸変性ダイモナイト500gを加え、55℃で60分攪拌した後150℃まで加熱して内圧2.5kg/cm²で生成する水を除去し、ナイロン塩水を約90wt%濃度にまで濃縮した。更に280℃まで加熱し内圧13kg/cm²で160分保った後、30分かけて内圧を0kg/cm²に放任した。約90分後、抜き出し口からストランドとして取り出した重合生成物を水冷下カッティングし、透明なベレット2322gを得た。該ベレット2000gと、実施例1で使用したナイロン6ベレ

ット490gをドライブレンドした(芳香族ナイロン/脂肪族ナイロン各成分の重量混合比が80/20)後、Tダイ成形フィルム(25μm厚)を作製した。

【0065】

【比較例3】実施例6において、イソフタル酸1080g、アジピン酸950g、メタキシリレンジアミン1771g、脱塩水3784gとした他は同様に重合してベレットを得た。収量は1574gであった。該ベレット1500gと実施例1で使用したナイロン6ベレット1329gをドライブレンドした(芳香族ナイロン/脂肪族ナイロン各成分の重量混合比が50/50)以外は実施例6と同様にしてフィルムを作製した。

【0066】

【比較例4】実施例1において、150℃で60分加熱した後に、250℃で120分加熱してラクタム複合体を調製した以外は実施例1と同様にしてフィルム作製した。このラクタム複合体中のナイロン6の重合度は約112であった。フィルム表面には目視観察できる固体粒子が存在した。

20 【0067】

【比較例5】実施例1において含水12-アミノドデカン酸変性クニピアF1.67g、ε-カプロラクタム0.45g、6-アミノカブロン酸0.05g、脱塩水1.67gとしてラクタム複合体を調製し、イソフタル酸1683g、テレフタル酸672g、ヘキサメチレンジアミン(80wt%濃度水溶液)2055g、脱塩水3600gとした以外は実施例1と同様に重合した。ラクタム複合体中のナイロン6の重合度は約43であった。ポリマー収量は1584gであった。該ベレット1500gと実施例1で使用したナイロン6ベレット375gをドライブレンドした(芳香族ナイロン/脂肪族ナイロン各成分の重量混合比が80/20)後、Tダイ成形フィルムを作製した。

【0068】

【比較例6】実施例1において含水12-アミノドデカン酸変性クニピアF 6000g、ε-カプロラクタム180g、6-アミノカブロン酸20.0g、脱塩水6000gとしてラクタム複合体を調製し、イソフタル酸1514g、テレフタル酸604g、ヘキサメチレンジアミン(80wt%濃度水溶液)1858g、脱塩水3256gとした他は実施例1と同様に重合した。ラクタム複合体中のナイロン6の重合度は約41であった。ポリマー収量は1624gであった。該ベレット1500gと実施例1で使用したナイロン6ベレット240gをドライブレンドした(芳香族ナイロン/脂肪族ナイロン各成分の重合混合比が65/35)後、Tダイ製膜した。Tダイより押し出された溶融物は巻き取り時に切れやすく、フィルム成形は不可能であり、目視観察できる固体粒子が存在した。

50 【0069】

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/17	K K X		C 0 8 K 5/17	K K X
5/49	K L B		5/49	K L B